

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 85106715.7

51 Int. Cl.⁴: C 09 D 13/00

22 Anmeldetag: 31.05.85

30 Priorität: 08.06.84 DE 8417493 U

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.01.86 Patentblatt 86/3

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: Johann Froescheis LYRA-Bleistift-Fabrik
GmbH & Co.
Grossweidenmühlstrasse 24
D-8500 Nürnberg 90(DE)

72 Erfinder: Karg, Michael, Dipl.-Chem.
Kellerstrasse 8
D-8551 Gremsdorf(DE)

74 Vertreter: Hafner, Dieter, Dr.rer.nat., Dipl.-Phys.
Ostendstrasse 132
D-8500 Nürnberg(DE)

54 **Markiermine in Form einer Feststoffmine.**

57 Um die Haltbarkeit einer Leuchtfarben-Feststoffmine bzw. des durch diese vorgenommenen Markierungsauftrages zu verbessern, ist diese -eine umhüllte oder nicht-umhüllte Mine für Schreib-, Markier- oder Zeichenzwecke in Form einer Feststoffmine, bestehend aus einem Bindemittel und darin eingelagerten, gleich verteilten Farbstoffen oder Pigmenten durch die Merkmalskombination gekennzeichnet, daß Farbstoff oder Pigment Tageslichtleuchtfarben sind und das Bindemittel aus wasserlöslichen oder wasserquellbaren Natur- oder Kunststoffen mit hohem Molekulargewicht besteht. Die erfindungsgemäße Mine ist in der Lage, längerfristige Lagerung auch bei höheren Lagertemperaturen, beispielsweise 150°C, zu überstehen, sie ist zäher und elastischer als herkömmliche Minen, weswegen auch dünnere Mindurchmesser hergestellt werden können.

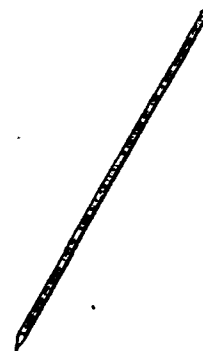


FIG.1

1

Beschreibung

5

10

Die Erfindung betrifft eine umhüllte oder nicht umhüllte Markiermine mit den Merkmalen des Anspruches 1 bzw.
15 ein Verfahren zur Minenherstellung.

Aus DE-GM 78 30 645 ist ein Stift mit einer Mine aus
20 einer Trägersubstanz bekanntgeworden, in welcher ein Tageslicht-Leuchtfarben-Pigment gleichmäßig verteilt ist. Bei der bekannten Mine handelt es sich somit um eine Feststoffmine, die sich insbesondere für Markierungszwecke eignet. Das in die Trägersubstanz eingelagerte und darin gleichmäßig verteilte Leuchtfarbenpigment ist geeignet, beispielsweise Stellen eines geschriebenen oder gedruckten Textes besonders augenfällig vom Untergrund abzuheben.
25

Der bekannte Stift zeichnet sich gegenüber den ebenfalls bekannten sogenannten "Flüssigmarkern" bereits durch eine bessere Haltbarkeit, Sparsamkeit und eine kompaktere, insbesondere schlankere Bauweise aus. Aufgrund der Trägersubstanz auf Wachsbasis ist der bekannte
30
35 te Stift aber insbesondere insofern nachteilig, als

- 1 dessen Mine bei hohen Temperaturen (man denke an den
Einsatz und die Lagerung in tropischen Ländern) rela-
tiv schnell erweicht, woraus ein hoher Minenverschleiß
durch Abrieb der erweichten Minensubstanz resultiert.
5 Auch ist ein vermehrtes Abbrechen oder Abknicken der
bekannten Mine beim Einsatz in Ländern mit relativ
hohen Temperaturen zu befürchten.

Darüber hinaus sind noch fluoreszierende Signierkrei-
den bekannt geworden, deren Auftragsfähigkeit auf glat-
ten Unterlagen, wie Schreibpapier u.dgl. nur mangel-
haft ist. Darüber hinaus neigt die mittels fluoreszie-
render Signierkreide vorgenommene Auftragsschicht zum
Verwischen und ist deswegen nicht geeignet, eine wirk-
lich dauerhafte Markierung zur gewährleisten.
15

Der Neuerung liegt die Aufgabe zugrunde, die Haltbar-
keit einer Leuchtfarben-Feststoffmine bzw. des durch
diese vorgenommenen Markierungsauftrages zu verbes-
20 sern. Diese Aufgabe wird durch die Kombination der
kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 gelöst.

Neuerungstragend ist der Stoffaustausch der Trägersub-
stanz von einer bekannten Wachsbasis in ein Bindemit-
25 tel, das aus wasserlöslichen oder zumindest wasser-
quellbaren Natur- oder Kunststoffen mit hohem Moleku-
largewicht besteht oder zumindest solche Stoffe ent-
hält. Eine Mine mit dem neuerungsgemäßen Bindemittel
kann mehr oder minder schadlos eine längerfristige
30 Lagerung auch bei hohen und höchsten Lagerungstempera-
turen (beispielsweise bis 150°C überstehen, ohne -
nach einer gewissen Abkühlung - ihre vorteilhaften Ge-
brauchseigenschaften zu verlieren. Eine derartige Mine
ist gegenüber Minen auf Wachsbasis auch sehr viel
35 zäher und elastischer, wodurch die Gefahr des Minen-

1 bruchs bei starkem Aufdrücken und/oder rauhem Unter-
grund reduziert ist. Darüber hinaus lassen sich durch
die neue Minenzusammensetzung auch dünnere Minendurch-
messer herstellen, die entweder als Einleimminen in
5 herkömmlichen Holz- oder Kunststoffummantelungen ver-
wendet werden oder - was bislang mit Feststoffmarkie-
rungsminen nicht möglich war - auch für Fallminenstif-
te unterschiedlichen Durchmessers verwendet werden kön-
nen. Es ist auch möglich, die Minen als dicke (Durch-
messer ca. 6-15 mm) "kreidenähnliche" Schreib- und Mar-
10 kierungsmittel zu verwenden. Auf Umhüllungen kann dann
ganz verzichtet werden, wobei sich insbesondere die
handfreundliche - weil durch die Körpertemperatur des
Benutzers nicht erweichende - Minensubstanz auszeich-
15 net.

Als besonders vorteilhaft für Haltbarkeit und Auftrags-
fähigkeit der Mine hat sich ein Bereich von 1-10 Gew.%
des Bindemittels aus wasserlöslichen/wasserquellbaren
20 Natur- oder Kunststoffen mit hohem Molekulargewicht
herausgestellt, insbesondere ein Bereich von 3-5%. Vor-
teilhaft erweist sich darüber hinaus die chemische
Resistenz von wasserlöslichen Nichtelektrolyten als
Bindemittel. Besonders geeignet sind beispielsweise
25 Bindemittel aus Naturstoffen wie Traganth und/oder Gum-
mi arabicum und/oder Stärke. Als Bindemittel aus Natur-
stoffderivaten bieten sich Dextrin und/oder Cellulose-
äther, Stärkederivate, Cellulosederivate, Hydroxyäthyl-
stärke und Dialdehydstärke an. An wasserlöslichen oder
30 wasserquellbaren synthetischen Harzen können mit Vor-
teil Polyvinylalkohol, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolid-
on, Polyvinylmethyläther und/oder Polyethylenimid ver-
wendet werden.

1 Durch Einbettung von Füllstoffen in Form von gleich-
mäßig verteilter Kreide und/oder Ton, Kaolin, Tonerde
oder Kieselsäure in die Trägersubstanz kann die Festig-
keit und Abriebfähigkeit der Mine gezielt verbessert
5 und beeinflusst werden. Vorteilhaft erweist sich auch
ein Zusatz von 5-40 Gew.% von Bienenwachs, Metallstea-
rat, Cetylpalmitat u.dgl. zur Erhöhung der Haftfähig-
keit des Farbauftrages.

10 Aufgrund der relativ hohen Eigenfestigkeit der Mine
sind extrem dünne Minendurchmesser bis etwa 0,5 mm
Durchmesser denkbar. Besonders vorteilhaft ist insbe-
sondere eine Mine, deren Querschnitt flach rechteckig
ist. Je nachdem, wie die Schreibspitze der Mine auf
15 die Unterlage aufgesetzt wird, kann eine breite Markie-
rung vorgenommen werden oder beispielsweise nur feinli-
nig unterstrichen werden.

Zusammengefaßt erscheint für die neuerungsgemäße Mine
20 bedeutungsvoll zu sein, daß sie aufgrund ihrer beson-
ders vorteilhaften, weitgehend temperaturunabhängigen
mechanischen Eigenschaften sehr universell in Teilbe-
reichen eingesetzt werden kann, für die bislang ge-
zielt Spezialmarker wie Flüssigmarker, Wachsstifte
25 und/oder Signierkreiden verwendet werden mußten.

Die Neuerung ist anhand eines in den Zeichnungsfiguren
dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es
zeigen:

30 Fig. 1 eine nicht ummantelte neuerungsgemäße Mine zur
Verwendung in Fallminen- oder Drehminenstiften.
Fig. 2 eine in einen Holzstift eingeleimte Mine run-
den Querschnitts.

35

- 1 Fig. 3 eine in einen Holzstift eingeleimte Mine recht-
 eckigen Querschnitts und
 Fig. 4 eine neuerungsgemäße Mine in "Kreidenform".

- 5 Die in Fig. 1 dargestellte Mine eignet sich für Minen-
 träger (nicht dargestellt) mit einer Dreh- und/oder
 Klemmechanik. Sie hat einen Durchmesser von
 2 - 4,5 mm. Darüber hinaus kann die Mine - sofern
10 ihr Durchmesser an übliche Bleistiftminendurchmesser
 angepaßt ist - beispielsweise auch in Zirkeln u.dgl.
 verwendet werden.

- Die in Fig. 2 dargestellte eingeleimte Mine hat - wie
 insbesondere der Aufbruch A in Fig. 2 zeigt - einen
15 runden Querschnitt und einen Durchmesser von beispiels-
 weise 2 - 4,5 mm. Die in Fig. 3 dargestellte Mine hat
 einen flachrechteckigen Minenquerschnitt von beispiels-
 weise 2,5 x 5 mm und ist ebenfalls eine in einen Holz-
 körper eingeleimte Mine. Die Abmessungen der in Fig. 4
20 gezeigten Mine können beispielsweise 20 x 20 mm sein,
 darüber hinaus ist in Fig. 4 eine übliche Papier- oder
 Lackumhüllung angedeutet.

- Rezepturbeispiele für die neuerungsgemäße Mine ergeben
25 sich aus den nachstehenden vier besonders vorteilhaften
 Ausführungsbeispielen.

30

35

1 Beispiel 1:

- 10 Gew.-Teile gelbe Leuchtfarbe (Pigment Yellow 101)
25 Gew.-Teile Kaolin
25 Gew.-Teile Calciumstearat
5 1,5 Gew.-Teile Carboxymethylcellulose
1,5 Gew.-Teile Natriumstearat
7 Gew.-Teile Cetylpalmitat

10 Celluloseäther und Hilfsemulgator werden im Wasser aufgelöst, das geschmolzene Wachs eingerührt und das Ganze gemeinsam mit den restlichen Bestandteilen zu einer homogenen Masse verknetet.

15 Nach dem Strangpressen und Trocknen erhält man Minen, die sich besonders für die üblichen Schreibpapiere zum Markieren von Textstellen eignen.

Beispiel 2:

- 20 13,5 Gew.-Teile Pigment Yellow 101
10 Gew.-Teile Kaolin
6,5 Gew.-Teile pyrogene Kieselsäure
15 Gew.-Teile Calciumstearat
6 Gew.-Teile Methyl-Hydroxyäthylcellulose
25 20 Gew.-Teile Wasser
20 Gew.-Teile Bienenwachersatz
10 Gew.-Teile Fettsäurepolyglykolester

30 Die Verarbeitung erfolgt wie im Beispiel 1. Derartige Minen sind nicht nur ausgezeichnet geeignet zur Textmarkierung auf glatten und glanzkaschierten Papieren (z.B. Prospektmaterial), sondern auch zur Kennzeichnung auf Glas, Kunststoff und glatten Keramik- und polierten Natursteinoberflächen. Außerdem ist sie von
35 letzteren Materialien durch feuchtes Abwischen wieder mühelos entfernbar.

1 Beispiel 3:

- 7,5 Gew.-Teile Pigment Yellow 101
32 Gew.-Teile Calciumstearat
46,3 Gew.-Teile Kaolin
5 3,1 Gew.-Teile Methyl-Hydroxyäthylcellulose
31 Gew.-Teile Wasser
6,2 Gew.-Teile Stearinsäure
4,6 Gew.-Teile Japanwachsersatz (Erstarrungspunkt ca.
45° C, Säurezahl ca. 3, Verseifungszahl ca. 100,
10 Penetration ca. 20)

Verarbeitung: Pigment, Calciumstearat, Kaolin und Cellu-
loserivat werden gut trocken vorgemischt, dann durch Zu-
gabe des Wassers und weiteres Kneten zu einem gleichmäßigen
15 zähen Teig verarbeitet. Anschließend wird der Mantel des
Knettrogas (z. B. mittels technischem Dampf) auf 75° C -
95° C erhitzt, wobei sich auch die weitergeknetete Masse
entsprechend erwärmt und dabei per Verdunstung Feuchtig-
keit verliert.

20

Wenn nach 1 - 3 Stunden die Feuchtigkeit bis auf einen
Restgehalt von 16,5 $\pm$ 1 % in der Mischung abgetrocknet
ist, kann die geschmolzene Wachsphase mit einer Eigen-
25 temperatur von vorzugsweise 75° C - 95° C zugegeben
werden. Es wird weitergeknetet und der Mantel des
Knettrogas nicht mehr weiter erhitzt, sondern intensiv
gekühlt (z. B. mit Leitungswasser von 18° C).

30 Wenn die Masse auf weniger als 40° C heruntergekühlt
ist, wird sie am besten noch zweimal über einen
Dreiwälzenstuhl abgerieben zur besseren Verdichtung,
Dispergierung und Homogenisierung. Anschließend wird
in der üblichen Weise zu Minen stranggepreßt.

35

1 Beispiel 4 :

3,7 Gew.-Teile Pigment Yellow 101
0,4 Gew.-Teile Pigment Orange 5
5 30 Gew.-Teile Calciumstearat
50,1 Gew.-Teile Kaolin
3,5 Gew.-Teile Methyl-Hydroxyäthylcellulose
29 Gew.-Teile Wasser
7,2 Gew.-Teile Stearinsäure
10 3,6 Gew.-Teile Japanwachtersatz
1,5 Gew.-Teile Sorbitanmono-bis-tristearat mit ange-
lagerten 4 bis 20 mol Ethylenoxid.

15 Die Verarbeitung erfolgt wie in Beispiel 3.

Zu allen vier Rezeptbeispielen ist anzumerken, daß das
Bindemittel wirksam wird, indem die Gesamtmasse in
feuchtem Zustand (insbesondere bei 10 % - 25 % Wasser-
20 gehalt) stranggepreßt wird. Bei der anschließenden
Trocknung verfestigt sich das Bindemittel und gewähr-
leistet den hauptsächlichen Zusammenhalt der Minen.

25

30

35

Markiermine in Form einer Feststoffmine

PATENTANSPRÜCHE

1. Umhüllte oder nicht-umhüllte Markiermine in
Form einer Feststoffmine zum Auftrag einer
5 lasierenden Farbschicht auf eine insbesondere
mit Schriftzeichen, Zeichnungsabschnitten,
Drucken o. dgl. versehene Unterlage mit einer
Trägersubstanz aus einem Bindemittel und darin
eingelagerten gleichverteilten Farbstoffen oder
10 Pigmenten sowie Füllstoffen,

gekennzeichnet durch
folgende Merkmalskombination:

- a) Farbstoff oder Pigment sind Tageslicht-
Leuchtfarben,
- 15 b) das Bindemittel besteht aus oder enthält
wasserlösliche/wasserquellbare Natur- oder
Kunststoffe mit hohem Molekulargewicht,
- c) die Füllstoffe und etwaige Zusatzstoffe
sind transparent abstreichende Stoffe.

5

daß sie 1-10 Gew.% des Bindemittels enthält.

dadurch gekennzeichnet,

10

dadurch gekennzeichnet,

5. Mine nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

15

daß das Bindemittel aus Naturstoffen wie Tragant und/oder Gummi arabicum und/oder Stärke besteht.

6. Mine nach einem der Ansprüche 1 - 4,

dadurch gekennzeichnet,

5 daß das Bindemittel aus Naturstoffderivaten wie
Dextrin und/oder Celluloseäther, Stärkederiva-
ten, Cellulosederivaten (Carboxymethylcellu-
lose), Hydroxyäthylstärke und/oder Dialdehyd-
stärke besteht.

7. Mine nach einem der vorhergehenden Ansprüche
1 - 4,

10 dadurch gekennzeichnet,

15 daß das Bindemittel aus wasserlöslichen oder
wasserquellbaren synthetischen Harzen wie Poly-
vinylalkohol und/oder Polyacrylamid, Polyvinyl-
pyrrolidon, Polyvinylmethyläther und/oder Poly-
ethylenimid besteht.

8. Mine nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

20 daß die Füllstoffe als gleichverteilte Kreide
und/oder Ton, Kaolin, Tonerde, Kieselsäure
ausgebildet sind.

9. Mine nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß als Füllstoff mindestens 20 Gew.% Calcium-,
Aluminium- oder Magnesiumstearat verwendet
werden.

5

10. Mine nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Trägersubstanz 5 - 40 Gew.% Esterwachse
oder Fette mit einem Schmelzpunkt im Tempera-
turbereich von 35° C - 85° C, insbesondere
Bienenwachs oder Cetylpalmitat enthält.

10

11. Mine nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Bindemittel emulgatorische Haftstoffe
auf Polyäthylenoxidbasis enthält.

15

12. Mine nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Trägersubstanz 0,5 % - 3 % Alkali-
und/oder Erdalkalimetallseife als weitere Emul-
gatoren enthält.

20

13. Mine nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

5 daß der Gehalt an Calciumstearat, Magnesiumstearat oder Aluminiumstearat ≥ 20 Gew.-% oder der Wachsgehalt ≥ 25 Gew.-% oder die Summe des Stearat- und Wachsgehaltes ≥ 30 Gew.-% ist.

14. Verfahren zum Herstellen einer Markermine zum Auftrag einer transparenten, leuchtenden Farbschicht auf eine Unterlage,

10 gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

15 Verwendung von 10 Gew.-Teilen gelbe Leuchtfarbe (Pigment Yellow 101), 25 Gew.-Teilen Kaolin, 25 Gew.-Teilen Calciumstearat, 1,5 Gew.-Teilen Carboxymethylcellulose, 1,5 Gew.-Teilen Natriumstearat, 7 Gew.-Teilen Cetylpalmitat,

Auflösen des Celluloseäthers und des Hilfsemulgators in Wasser,

Einrühren des geschmolzenen Wachses,

20 Verkneten der erhaltenen Mischung mit den restlichen Bestandteilen zu einer homogenen Masse,

Strangpressen und Trocknung der Minen.

15. Verfahren zum Herstellen einer Markermine zum Auftrag einer transparenten, leuchtenden Farbschicht auf eine Unterlage,

5 gekennzeichnet durch
folgende Verfahrensschritte:

10 Verwendung von 13,5 Gew.-Teilen gelbe Leuchtfarbe (Pigment Yellow 101), 10 Gew.-Teilen Kaolin, 6,5 Gew.-Teilen pyrogene Kieselsäure, 15 Gew.-Teilen Calciumstearat, 6 Gew.-Teilen Methyl-Hydroxyäthylcellulose, 20 Gew.-Teile Wasser, 20 Gew.-Teile Bienenwachtersatz und 10 Gew.-Teilen Fettsäurepolyglykolester,

15 Auflösen des Celluloseäthers und des Hilfsemulgators in Wasser,

Einrühren des geschmolzenen Wachses,

Verkneten der erhaltenen Mischung mit den restlichen Bestandteilen zu einer homogenen Masse,

20 Strangpressen von Minen und anschließendes Trocknen.

16. Verfahren zum Herstellen einer Markermine zum Auftrag einer transparenten, leuchtenden Farbschicht auf eine Unterlage,

gekennzeichnet durch
folgende Verfahrensschritte:

5 Verwendung von 7,5 Gew.-Teilen gelbe Leuchtfarbe (Pigment Yellow 101), 32 Gew.-Teilen Calciumstearat, 46,3 Gew.-Teilen Kaolin, 3,1 Gew.-Teilen Methyl-Hydroxyäthylcellulose, 31 Gew.-Teilen Wasser, 6,2 Gew.-Teilen Stearinsäure, 4,6 Gew.-Teilen Japanwachtersatz mit einem Erstarrungspunkt von ca. 45° C, Säurezahl ca. 10
3, Verseifungszahl ca. 100, Penetration ca. 20),

trockenes Vormischen des Pigmentes, Calciumstearates, Kaolins und Cellulosederivates,

Zugabe von Wasser,

15 weiteres Kneten von einem gleichmäßigen, zähen Teig,

20 Erhitzung des Knettrogmantels auf ca. 75° C - 95° C bei Erwärmung der Knetmasse und gleichzeitiger Feuchtigkeitsabgabe durch Verdunstung bis auf einen Restgehalt von 16,5 $\pm$ 5 % Restfeuchte,

Zugabe der geschmolzenen Wachsphase mit einer Eigentemperatur von vorzugsweise 75° C - 95° C,

25 Weiterkneten der Masse unter Abkühlung des Knettrogmantels (Intensivkühlung mit z. B. Leitungswasser von 18° C),

Abreiben der Masse bei einer Temperatur von
> 40°C zur Massenverdichtung, Dispergierung und
Homogenisierung,

Strangpressen von Minen und Trocknen der Minen.

- 5 17. Verfahren zum Herstellen einer Markermine zum
Auftrag einer transparenten, leuchtenden Farbschicht auf eine Unterlage,

gekennzeichnet durch
folgende Verfahrensschritte:

- 10 Verwendung von 3,7 Gew.-Teilen gelbe Leuchtfarbe (Pigment Yellow 101), 0,4 Gew.-Teilen Pigment Orange 5, 30 Gew.-Teilen Calciumstearat, 50,1 Gew.-Teilen Kaolin, 3,5 Gew.-Teilen Methyl-Hydroxyäthylcellulose, 29 Gew.-Teilen
15 Wasser, 7,2 Gew.-Teilen Stearinsäure, 3,6 Gew.-Teilen Japanwachtersatz, 1,5 Gew.-Teilen Sorbitanmono-bis-tristearat mit angelagerten 4 bis 20 mol Ethylenoxid,

Verarbeitung wie in Anspruch 16.

1/1

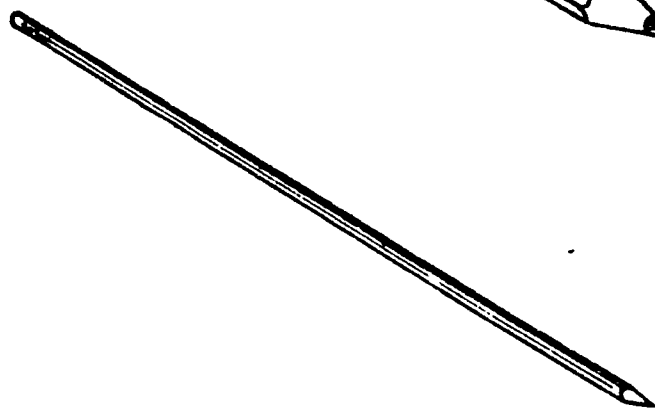


FIG. 1

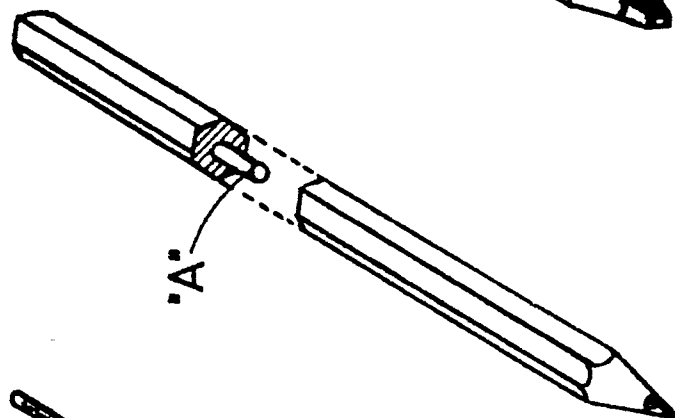


FIG. 2

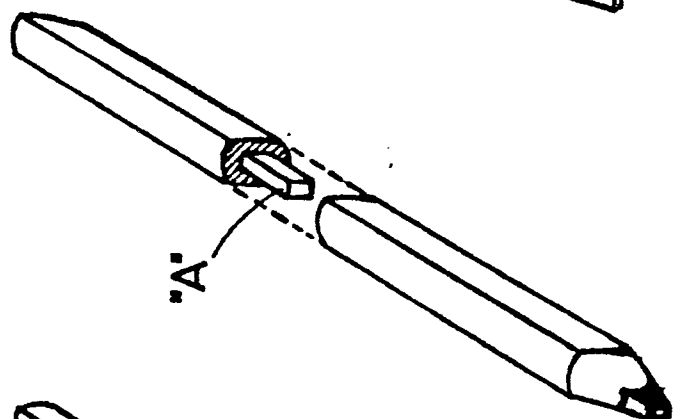


FIG. 3

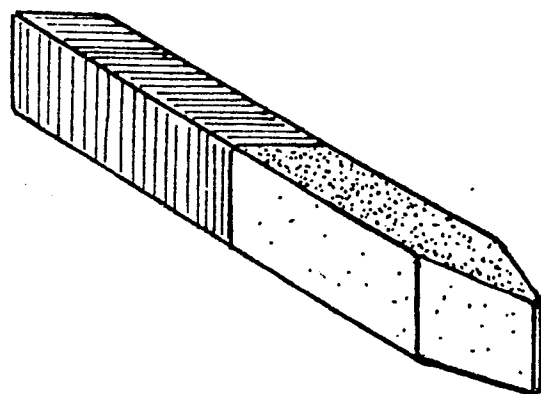


FIG. 4